

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003332

International filing date: 28 February 2005 (28.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-051655
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 5 1 6 5 5

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

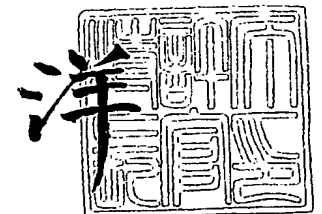
J P 2 0 0 4 - 0 5 1 6 5 5

出 願 人
Applicant(s): 不二製油株式会社

2 0 0 5 年 4 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 0 7 4 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 PP14270KI
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 A23G 3/16
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南事業所内
 【氏名】 桐山 俊夫
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南事業所内
 【氏名】 岩岡 栄治
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南事業所内
 【氏名】 斉藤 努
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南事業所内
 【氏名】 石本 京子
【特許出願人】
 【識別番号】 000236768
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区西心斎橋 2 丁目 1 番 5 号
 【氏名又は名称】 不二製油株式会社
 【代表者】 浅原 和人
 【電話番号】 0724-63-1564
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 029377
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

酸性可溶大豆たん白を溶解状態で極性溶媒中に含有されてなる溶液乃至ゲル。

【請求項 2】

pH が 2 . 5 ～ 4 . 8 である請求項 1 に記載の溶液乃至ゲル。

【請求項 3】

酸性可溶大豆たん白の含有量が 0 . 5 ～ 2 0 重量%である請求項 1 に記載の溶液乃至ゲル。
。

【書類名】明細書

【発明の名称】大豆たん白含有極性溶媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸性可溶大豆たん白を溶解状態で極性溶媒中に含有されていることを特徴とする、酸性の極性溶媒に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、糖質、プリン体やカロリーを低減したビールや発泡酒類を市場に多く見られるが、これらはアルコール摂取による健康への悪影響を最小限に抑えたいという消費者の要望に応えたものである。たん白は、肝細胞の再生を促進しアルコール代謝酵素の活性を高めると云われており、飲酒の際に高たん白のおかずを共に摂取することが悪酔いを避けるのに有効であることは、昔から知られていることである。たん白の供給源としては肉類、乳製品の様な動物性のものと、植物性のものがあるが、中でも植物性のものの代表である大豆たん白は「畑の肉」とも呼ばれるほど良質のたん白源であり、また血中のコレステロールを低減する効果もあると云われている。

【0003】

こうした栄養、健康の面から、たん白を含むアルコール飲料が研究されており、具体的には特許文献1乃至3に開示されている。特許文献1（特開昭55-34034号）では乳酒を作るものとして、特許文献2（特開昭61-177976号）や特許文献3（特開昭61-70970号）では乳たん白を含むアルコール飲料を作るものが記載されている。しかし、これらは動物性の乳たん白を利用したものであり、いずれも白濁しており透明感はない。また、これらの製造工程中でたん白にプロテアーゼを反応させるために苦みが生じやすい欠点もあった。

【0004】

一方、大豆たん白を利用したものとしては、特許文献4乃至6に開示されている。特許文献4（特開昭62-15507号）では豆乳発酵酒を作るものが、特許文献5（特開昭61-47178号）には豆乳入りのアルコール飲料を作るものが記載されている。これらは、たん白の溶解性を上げるためにプロテアーゼで分解する必要があるが、工程が煩雑であるばかりか苦みが生じてしまう。また、分解をしない場合も酸性でのたん白の沈殿を抑制するために、安定剤を必須とし、飲み口が重く爽快感に乏しい。また、たん白濃度やアルコール濃度が低いものしか得られない。特許文献6（特開2000-139442号）では、安定剤として水溶性ヘミセルロースを使用することで、比較的高アルコール濃度でも安定な酸性の豆乳を含むアルコール飲料が記載されている。しかし、やはり安定剤使用により飲み口は重い。このようにこれら豆乳入りのアルコール飲料は、いずれも白濁しており透明感はなく、また安定剤を使用しているため喉越しが悪く、爽快感に乏しいものであった。

これら従来の技術は、いずれもたん白自体の酸性での溶解性を改善するものではないため、白濁したものであり、爽快感乃至爽快感のある透明なアルコール飲料には程遠いものであった。また、これらは安定剤を使用しても長期の安定性に劣り、使用可能なたん白濃度、pH、アルコール含量等が制限されてしまうという問題があった。

【0005】

特許文献7（特開平11-308969）には、酸性の極性溶媒中で大豆たん白を処理することで、たん白の二次構造が変化し、熱可逆性などの新規な機能を発現することが示されている。しかしながら、これは酸性の極性溶媒中でたん白を処理することで、新規な機能を発現することを示すものであって、大豆たん白を高濃度を含み、且つ安定な酸性の極性溶媒自体を作る方法を示すものではない。また、この方法では、かなり低いpHまで下げないと、酸性で安定なたん白入りの極性溶媒は作れない。食品として利用する場合、pHが低すぎると、酸の量が増加し、酸味が強くなり風味を損ねてしまう。

以上のように、透明感があり、安定剤を含まずとも長期の保存にも安定であり、また喉

越しの爽やかな、爽快感あるアルコール飲料やアルコールゼリーなどは得られていない。

【0006】

【特許文献1】特開昭55-34034号

【特許文献2】特開昭61-177976号

【特許文献3】特開昭61-70970号

【特許文献4】特開昭62-15507号

【特許文献5】特開昭61-47178号

【特許文献6】特開2000-139442号

【特許文献7】特開平11-308969

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、大豆たん白を含む酸性の極性溶媒とその製造法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記課題に鑑み、酸性可溶の大豆たん白を用いることにより、大豆たん白が安定剤等の添加によって分散状態にあるのではなく、溶解状態にある極性溶媒が提供できることを見出した。すなわち本発明は、

1. 酸性可溶大豆たん白を溶解状態で極性溶媒中に含有されてなる溶液乃至ゲル、
 2. pHが2.5～4.8である請求項1に記載の溶液乃至ゲル、
 3. 酸性可溶大豆たん白の含有量が0.5～20重量%である請求項1に記載の溶液乃至ゲル、
- を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、溶解した大豆たん白を高濃度に含有する、極性溶媒を提供するものである。極性溶媒が食用のアルコールである場合、アルコール飲料やアルコールゼリーといったゲル状食品の提供も可能となる。また、本発明は安定剤の添加やたん白の分解をせずとも、長期の安定性に優れた、たん白を含む酸性の極性溶媒が提供できる。安定剤を加えないとき、副次的には飲用とした場合、喉ごしの爽やかな爽快感のある食品が調製できる。また、従来不可能であった、弱酸性域において安定な大豆たん白を含む極性溶媒の作製が可能となり、化粧料などの工業製品への応用が可能である。更に、高濃度のアルコールやたん白をゲル状で携行できるので、登山等のアウトドアライフに重宝できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明における酸性可溶大豆たん白を含有する酸性の極性溶媒は、該たん白が溶解していることを特徴とする。たん白が溶解しているとき、各たん白粒子は凝集しておらず、これを含む溶液は均質である。逆に該たん白が溶解していない場合、たん白粒子が互いに凝集し、液中にこの凝集物が認められ不均質なものとなる。

本発明における極性溶媒の形態は、溶液乃至ゲル状となる。また、必要に応じて油類を添加してもよく、この場合は乳化物乃至乳化ゲルとなる。この形態は、pH、たん白濃度、極性溶媒の種類や濃度などに影響をうける。

【0011】

一般的にpH、たん白濃度又は極性溶媒濃度が高いほど、或いは極性溶媒の親水性が低いほど、形態が溶液状からゾル状、ゲル状へと変化する。また、極性溶媒としてビール、清酒、焼酎、ワイン、蒸留酒など市販の酒類を用いることも出来るが、その場合にはpHやアルコール濃度、種類のみならず、それらに含まれる微量成分、例えば、ポリフェノールや塩類、タンニン等の影響を受ける。従って本発明の極性溶媒は、目的とする形態に応じて、これらの因子を最適化すればよい。以下に詳説する。

【0012】

本発明における酸性可溶大豆たん白とは、 $\text{pH}4.0$ 以下での溶解率（後述）が60%以上のものである。酸性で可溶な大豆たん白の製造法は特に問わないが、例えば大豆たん白質を含む溶液を、該たん白質の等電点の pH より酸性域で、 100°C を越える温度で該たん白質溶液を加熱処理することで、 $\text{pH}4.0$ 以下での溶解率が60%以上の酸性可溶大豆たん白が得られる。

【0013】

中でもW002/67690号公報に公開されている製造法により得られた酸性可溶大豆たん白は、 $\text{pH}4.0$ 以下での溶解性が60%以上であり好ましい。その製造方法とは、大豆たん白質を含む溶液において、(A)該溶液中の原料たん白質由来のポリアニオン物質を除去するか不活性化処理、例えば大豆中のフィチン酸をフィターゼ等で分解除去する処理(B)該溶液中にポリカチオン物質を添加する処理、例えばキトサンを添加する処理である(A)又は(B)いずれか若しくは両方の処理を行った後、該たん白質の等電点の pH より酸性域で、 100°C を越える温度で該たん白質溶液を加熱処理することによって得られる。

【0014】

本発明における極性溶媒は水に混和するものであればいずれであっても構わない。例として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、或いはビール、清酒、焼酎、ワイン、蒸留酒などの食用アルコール、アセトン、アセトニトリルなどの非アルコール性極性溶媒を使用することが出来る。但し、食品に使用する場合は風味への影響や食品衛生・安全などの点からエタノールや上記食用アルコール類が好ましい。

【0015】

たん白が安定に水和、溶解することのできる極性溶媒の濃度は、極性溶媒の親水性によって異なり一律には規定できないが、概ね1~80重量%、好ましくは1~70重量%の範囲である。極性溶媒の濃度が1%に満たない場合には、本発明の意味がなくなってしまう。また、80重量%以上ではたん白が凝集、沈殿してしまうので好ましくない。エタノールの様に比較的親水性の高いものでは、たん白濃度にも依るが総じて濃度は上述の広い範囲で使用することができる。エタノールを例にとると、濃度が1~80%で用いることができ、好ましくは1~70%であれば透明性があり且つたん白が凝集沈殿を起こしにくいので好ましい。一方、ブタノールのように親水性の低いものであれば、概ね1~30重量%の範囲での使用が可能である。

【0016】

市販のビール、清酒、焼酎、ワイン、蒸留酒などは、アルコール以外にポリフェノールや塩類、タンニン等の微量成分が含まれるが、これらは酸性可溶大豆たん白と反応し極性溶媒のゲル化を促進する。しかしこれら食用アルコールもたん白濃度、 pH 等を調整することで、希釈せずとも用いることができ、形態も溶液乃至ゲル状まで調整可能である。

【0017】

酸性可溶大豆たん白の濃度は特に限定されないが、先に述べたように極性溶媒の濃度や種類、 pH 、さらには目的とする形態に応じて、0.1~30重量%の範囲内で最適化される。好ましくは0.5~20重量%、より好ましくは1~15重量%の範囲が、たん白の水和物の増粘が抑えられ作業性がよく、大豆たん白含有の目的に適う。

【0018】

本発明における極性溶媒の pH は、食品用途の場合は $\text{pH}2.0\sim4.8$ 、好ましくは $\text{pH}2.5\sim4.8$ 、より好ましくは $\text{pH}2.5\sim4.3$ の範囲であれば、 pH 調整が容易であり、且つ酸による刺激が強すぎず好ましい。ただし、非食品用途の場合にはこの限りではない。また、 pH の調整に使用する酸としては特に制限はなく、塩酸、りん酸、硫酸などの鉱酸や、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸などの各種有機酸が例示されるが、食品用途の場合には安全の点からりん酸や有機酸の使用が好ましい。

【0019】

本発明における酸性可溶大豆たん白を含む極性溶媒は、酸性可溶大豆たん白を最終的に溶解状態にできれば、特にその製造法は問わない。極性溶媒と粉末状の大豆たん白を直接混合しても、極性溶媒と大豆たん白の水性溶液とを混合してもよい。ここで水性溶液とは、たん白が溶解できる限りはその種類を問わず、果汁、野菜汁等も含む広い概念である。また、本発明における極性溶媒は、上述の酸性可溶大豆たん白及び極性溶媒以外にも、物性に影響しない限り、油脂、各種ビタミン、ミネラル類、香料、色素、更には炭酸ガス等、任意の食品素材を含むことができる。また、極性溶媒と粉末状の大豆たん白を直接混合する場合には、極性溶媒のpHを予め酸性にしておくこととたん白が溶解し易く作業性が良い。

【0020】

大豆たん白を含む極性溶媒は、その形態がゲルのとき、熱可逆性を有するものが得られる。たん白粒子が相互作用によりネットワークを形成した構造物であるゲルに熱が加わると、そのネットワークが壊れ、溶液乃至ゾル状に変化し、これを冷却すると再びゲルに戻る。しかし本発明における極性溶媒は、酸性可溶大豆たん白を用いることで、たん白濃度を高くすることができ、たん白濃度が高い場合、たん白粒子どうしが疎水的結合で強固なネットワークを作り、熱可逆性が抑制される場合もある。pHや極性溶媒の濃度等によっても変わるが、たん白濃度が高くなると、熱可逆性が抑制され加熱耐性のあるゲルとなる。概ね8重量%以上のたん白濃度のゲルは、加熱耐性が顕著である。

【0021】

以下に本発明で用いた分析法を記す。

*溶解度: 試料1重量%の水溶液を測定pHに調整し、水溶液中の全たん白量と8,000Gで5分間の遠心分離後の上清画分のたん白量をケルダール法で求め、水溶液中の全たん白量に対する上清画分のたん白量の割合として算出した。

以下、この発明の実施例を示すが、本発明がこれらによってその技術範囲が限定されるものではない。また、特に断りのない限り%は重量%を指す。

【0022】

<製造例>

大豆を圧扁し、n-ヘキサンを抽出溶媒として油を抽出分離除去して得られた低変性脱脂大豆(窒素可溶指数(NSI):91)5kgに35kgの水を加え、希水酸化ナトリウム溶液でpH7に調整し、室温で1時間攪拌しながら抽出後、4,000Gで遠心分離しオカラおよび不溶分を分離し、脱脂豆乳を得た。この脱脂豆乳をリン酸にてpH4.5に調整後、連続式遠心分離機(デカンター)を用い2,000Gで遠心分離し、不溶性画分(酸沈殿カード)および可溶性画分(ホエー)を得た。酸沈殿カードを固形分10重量%になるように加水し酸沈殿カードスラリーを得た。これをリン酸でpH4.0に調整後、40℃になるように加温した。この溶液に固形分あたり8unit相当のフィターゼ(NOVO社製)を加え、30分間酵素作用を行った(フィチン酸含量0.04重量%/固形分、TCA可溶性率は実質的に変化なし)。反応後、pH3.5に調整して連続式直接加熱殺菌装置にて120℃7秒間加熱した。これを噴霧乾燥し酸性可溶大豆たん白粉末1.5kgを得た。このたん白の溶解率はpH4.0で90%であった。

【0023】

<比較製造例>

大豆を圧扁し、n-ヘキサンを抽出溶媒として油を抽出分離除去して得られた低変性脱脂大豆(窒素可溶指数(NSI):91)5kgに35kgの水を加え、希水酸化ナトリウム溶液でpH7に調整し、室温で1時間攪拌しながら抽出後、4,000Gで遠心分離しオカラおよび不溶分を分離し、脱脂豆乳を得た。この脱脂豆乳をリン酸にてpH4.5に調整後、連続式遠心分離機(デカンター)を用い2,000Gで遠心分離し、不溶性画分(酸沈殿カード)および可溶性画分(ホエー)を得た。酸沈殿カードを固形分10重量%になるように加水し酸沈殿カードスラリーを得た。これを再度水に分散しpHを7.0に調整して連続式直接加熱殺菌装置にて120℃で7秒間加熱した。これを噴霧乾燥し分離大豆たん白1.5kgを得た。このたん白の溶解率はpH4.0で5%であった。

【実施例1】

【0024】

製造例で得た酸性可溶大豆たん白を、たん白濃度2%、各pHで濃度の異なるエタノール水溶液と混合した結果を表1に示す。表に示す様にpH4.5以下で透明感を有する、アルコール濃度20~70重量%の広い範囲において、凝集物の認められないたん白含有アルコールを調製することができた。また、pH、アルコール濃度の条件によって、たん白含有の溶液乃至ゲル状のアルコールを得ることができた。表中の記号の意味は、○：溶解、●：ゲル化、×：不溶、である（以下同じ）。

【0025】

<表1>

pH	エタノール (重量%)					
	20	40	50	60	70	80
2.5	○	○	○	○	○	×
3.0	○	○	○	○	○	×
3.5	○	○	○	○	×	×
4.0	○	●	×	×	×	×
4.5	●	×	×	×	×	×
5.0	×	×	×	×	×	×

【実施例2】

【0026】

製造例で得た酸性可溶大豆たん白を、pH3.2で各たん白濃度、種々のエタノール水溶液と混合した結果を表2に示す。表に示すように、たん白濃度2~14重量%、アルコール濃度10~60重量%の広い範囲において、凝集物の認められないたん白含有アルコールを調製することができた。また、pH、アルコール濃度の条件によって、たん白含有の溶液乃至ゲル状のアルコールを得ることができた。

【0027】

<表2>

たん白 (重量%)	エタノール (重量%)					
	10	20	40	50	60	70
2	○	○	○	○	○	○
4	○	○	●	●	×	×
6	○	○	●	×	×	×
8	○	○	●	×	×	×
10	○	●	×	×	×	×
12	○	●	×	×	×	×
14	○	×	×	×	×	×

【実施例3】

【0028】

実施例1のエタノールをアセトンに変更した他は、同じ方法にてたん白を含有した極性溶媒を調製した。結果を表3に示す。

【0029】

<表3>

pH	アセトン (重量%)					
	20	40	50	60	70	80
2.5	○	○	○	○	×	×
3.0	○	○	○	×	×	×
3.5	○	○	○	×	×	×
4.0	○	×	×	×	×	×
4.5	×	×	×	×	×	×
5.0	×	×	×	×	×	×

<比較例>

【0030】

酸性可溶大豆たん白を、比較製造例で得られた分離大豆たん白に変更した他は、実施例1と同じ方法にてたん白含有アルコールを調製した。結果を表4に示す。表に示すように通常の分離大豆たん白を使用した場合は、pHをかなり低くしないとたん白が溶解せず、

酸性可溶大豆たん白では溶解している条件であっても、凝集していた。

【0031】

<表4>

pH	エタノール(重量%)					
	20	40	50	60	70	80
2.5	○	○	○	×	×	×
3.0	○	●	×	×	×	×
3.5	●	×	×	×	×	×
4.0	×	×	×	×	×	×

【実施例4】

【0032】

大豆たん白含有ワイン飲料

市販の白ワインに20%となるようにグラニュー糖を添加し、これに製造例の酸性可溶大豆たん白を5%となるように添加した。このときのpHは3.1であった。これを加熱殺菌して大豆たん白含有ワイン飲料を得た。得られた大豆たん白含有ワイン飲料は、透明感があり、爽快な飲み口であった。

【実施例5】

【0033】

大豆たん白含有バーボンゼリー

市販のバーボンに20%となるようにグラニュー糖を添加し、これに製造例の酸性可溶大豆たん白を5%となるように添加した。更に、クエン酸でpHを3.2に調整し、これを加熱殺菌して、放冷することにより、大豆たん白含有バーボンゼリーを得た。得られた大豆たん白含有バーボンゼリーは、透明感ある食感及び風味の良好なゼリーであった。またゼリーは80℃以上に加熱することで溶液状になる熱可逆性を示した。

【実施例6】

【0034】

大豆たん白入りブランデーゼリー含有チョコレート

市販のブランデーに23%となるようにグラニュー糖を添加し、これに製造例の酸性可溶大豆たん白を9%となるように添加した。これをクエン酸でpHを3.0に調整し、これを加熱して、大豆たん白含有ブランデーゼリーを得た。更に、このゼリーを溶解したチョコレート液でコーティングし、大豆たん白入りブランデーゼリー含有チョコレートを作製した。得られたチョコレートは、固いチョコレート層の内部に柔らかな食感のゼリー層を含んだ、風味良好な新規な食感のチョコレートであった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 溶解した大豆たん白を高濃度に含有し、且つ安定剤の添加やたん白の分解をせずとも、長期の安定性に優れた、たん白を含む酸性の極性溶媒を提供することを課題とする。また、アルコール飲料やアルコールゼリーといったゲル状のたん白含有食品の提供を課題とする。

【解決手段】 酸性可溶の大豆たん白を、極性溶媒に溶解状態で含有させることで、大豆たん白が安定剤等の添加によって分散状態にあるのではなく、安定に溶解状態にある溶液乃至ゲル状の極性溶媒が提供できる。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-051655
受付番号	50400313948
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 2月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 2月26日

特願 2004-051655

出願人履歴情報

識別番号

[000236768]

1. 変更年月日

1993年11月19日

[変更理由]

住所変更

住所

大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号

氏名

不二製油株式会社